

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 091 596
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83103022.6

(61) Int. Cl. 3: C 07 D 235/02

(22) Anmelddatum: 26.03.83

C 07 D 401/04, C 07 D 233/74
C 07 D 233/86, C 07 D 233/76
C 07 D 233/78, A 01 N 43/50
A 01 N 43/52, A 01 N 43/40

(30) Priorität: 08.04.82 DE 3213140
16.10.82 DE 3238447
14.01.83 DE 3301008

(71) Anmelder: CELAMERCK GmbH & Co. KG
Binger Strasse 173
D-6507 Ingelheim am Rhein(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.83 Patentblatt 83/42

(72) Erfinder: Schröder, Ludwig, Dr. Dipl.-Chem.
Frankenstrasse 7
D-6507 Ingelheim(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Stransky, Werner, Dr. Dipl.-Chem.
Im Hippel 24
D-6535 Gau-Algesheim(DE)

(72) Erfinder: Mengel, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.
Schützenpfad 22
D-6507 Ingelheim(DE)

(72) Erfinder: Lust, Sigmund, Dr.
Klappacher Strasse 2f
D-6100 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: Linden, Gerbert, Dr. Dipl.-Landwirt
Turnierstrasse 44
D-6507 Ingelheim(DE)

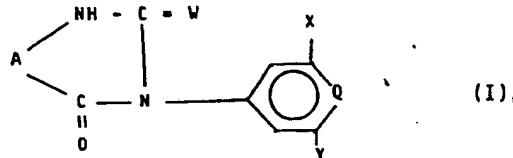
(72) Erfinder: Raddatz, Erich, Dr.
Carrera 1-O No. 5-265
Colombia(CO)

(72) Erfinder: Schneider, Gerhard, Dipl.-Bio.
Schleiffmühleweg 7a
D-6109 Mühlthal 1(DE)

(54) Neue Hydantoine, ihre Herstellung und Verwendung.

A2

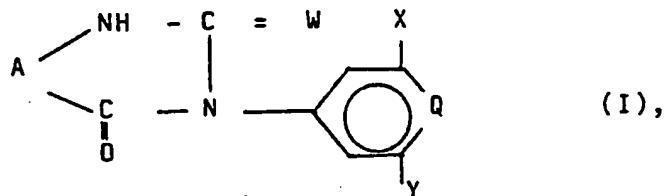
(55) Die Erfindung betrifft neue Cycloalkan-5'-spirohydantoinen der Formel



die in der Beschreibung erläutert wird. Es werden ferner Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen beschrieben sowie die Verwendung der Verbindungen zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.

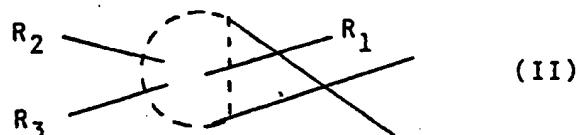
Die Erfindung betrifft neue Hydantoine, ihre Herstellung nach an sich bekannten Verfahren und ihre Verwendung bei der Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.

Die neuen Verbindungen haben die Formel

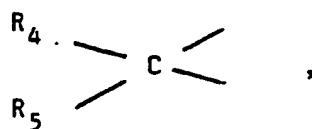


in der

A für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach verbrückten Cycloalkanrest der Formel



mit 5 bis 10 C-Atomen oder für den Rest



Q für CH oder N,

R₁, R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl oder für geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₄-Alkenyl,

R₄ und R₅, die gleich oder verschieden sein können, für C₁-C₄-Alkyl, das auch durch C₁-C₄-O- oder C₁-C₄-S- oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl-O- oder Phenyl-S-Gruppe substituiert sein kann, Für C₂-C₄-Alkyl, für C₃-C₆-Cycloalkyl, das auch niederalkylsubstituiert sein kann, für gegebenenfalls ubstituiertes Ph nyl oder Benzyl,

W für Sauerstoff oder, falls Q CH ist, auch für Schwefel,
X und Y, die gleich oder verschieden sein können, für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Trifluormethyl, X außerdem auch für Wasserstoff steht.

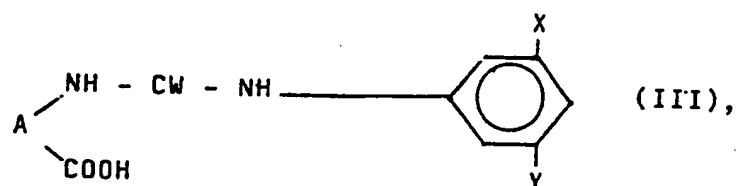
Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine starke Wirkung gegen Unkräuter und Ungräser aus und können in zahlreichen Kulturen als selektive Herbizide eingesetzt werden.

In den obigen Definitionen ist unter Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Jod (bevorzugt Chlor) zu verstehen.
X steht vor allem für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy und Trifluormethyl, Y vor allem für Chlor, Brom, Methyl, Methoxy und Trifluormethyl. Die Niederalkyl- und Niederalkoxyreste sowie die C₁-C₄- Alkyl- und -Alkoxyreste sind bzw. umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl und t-Butyl. R₄ und R₅ sind vor allem Methyl, Ethyl, n-Propyl und i-Propyl. Als Alkenyl ist besonders Allyl zu nennen.

Soweit R₄ und/oder R₅ substituierte Phenyl- oder Benzylreste bedeuten oder enthalten, sind die Substituenten ein oder mehrere C₁-C₄-Alkyl- oder C₁-C₄-Alkoxyreste, Trifluormethyl oder Halogen, gegebenenfalls in Mischung. Dabei sind Methyl, Methoxy, Chlor und Brom hervorzuheben. Die Gruppe A leitet sich vor allem von Cyclohexan, Cyclopentan oder ihren ein- bis dreifach niederalkyl-, insbesondere methylsubstituierten Homologen ab, etwa Menthan, oder von bi- oder tricyclischen, gegebenenfalls ein- bis dreifach niederalkyl-, insbesondere methylsubstituierten Cycloalkanen, etwa Caran, Pinan.

Die Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, indem man

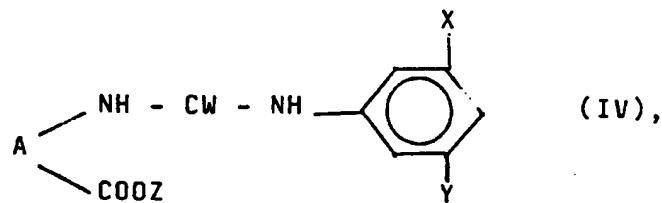
- a) zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen Q CH ist, eine Carbonsäure der Formel



worin A, W, X und Y die obige Bedeutung haben,
in Gegenwart einer starken Mineralsäure cyclisiert

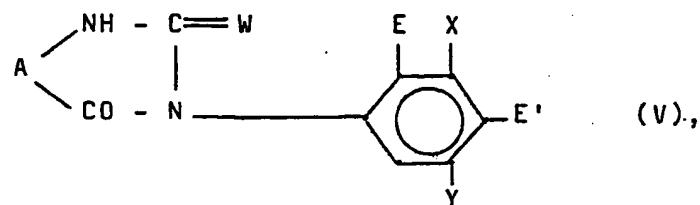
oder daß man

- b) zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen Q CH ist, einen Ester der Formel



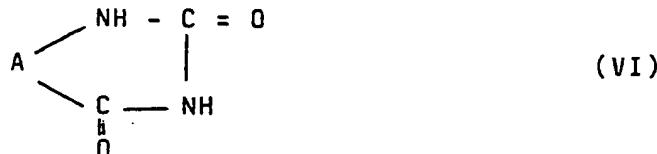
worin A, W, X und Y die obige Bedeutung haben und Z für einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest oder einen gegebenenfalls substituierten araliphatischen Rest steht, in Gegenwart einer Base cyclisiert oder daß man

- c) zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen Q CH ist, eine Aminoverbindung der Formel



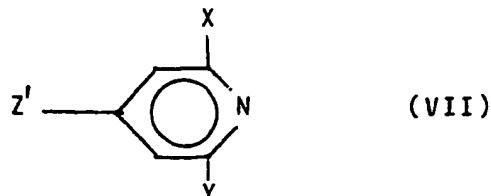
worin A, W, X und Y die obige Bedeutung haben und E und E' für Wasserstoff oder NH_2 stehen, wobei mindestens einer dieser beiden Reste NH_2 bedeutet, zur Entfernung von E und/oder E' entaminiert oder daß man

- d) zur Herstellung solcher Verbindungen der Formel I, in denen Q für N steht, ein Hydantoin der Formel



worin A die obige Bedeutung hat, mit einem Pyridin

der Formel



worin X und Y die obige Bedeutung haben und Z' für NO_2 oder Halogen steht, unter Zugabe einer basischen Verbindung (z.B. Kalium- oder Natriumcarbonat, Kalium- Natrium- oder Calciumhydroxid) bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und etwa 80°C umgesetzt.

Die Cyclisierung der Säure gemäß Verfahren a) erfolgt zweckmäßig in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart einer Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur. Am einfachsten ist es, die Mischung einige Zeit auf Siedetemperatur zu erhitzen. Die Cyclisierung der Ester gemäß Verfahren b) erfolgt bevorzugt in einem Alkohol oder einem anderen organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dioxan. Als Base wird bevorzugt eine tertiäre organische Base verwendet, z.B. Triethylamin, Tripropylamin. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt, im allgemeinen einige Stunden auf Siedetemperatur.

Im Verfahren c) erfolgt die Entfernung der Aminogruppe(n) in an sich bekannter Weise über die Diazonium-Verbindungen, indem man z.B. die Diazotierung in Gegenwart von siedendem Ethanol vornimmt (Houben-Weyl, Bd. 10/3 (1965), Seite 116 ff) oder die Suspension bzw. Lösung des Diazoniumsalzes in eine wäßrige Lösung von unterphosphoriger Säure einträgt (a.a.O, S. 131 ff.) oder die Diazotierung mit Alkylnitriten in Gegenwart von Derivaten der Ameisensäure, etwa Dimethylformamid, durchführt (a.a.O, S. 137 ff.).

Verfahren d) kann durch Zugabe eines Phasentransferkatalysators (z.B. Kronenether, Tetraalkylammoniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze) günstig beeinflußt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z.T. in Form von cis-/trans-Isomeren und/oder in enantiomeren Formen vorliegen. Die Zuordnung zur cis- bzw. trans-Reihe ist nach Cahn-Ingold-Prelog vorgenommen worden. Erfindungsgemäß erhaltene Gemische geometrischer Isomerer können gewünschtenfalls nachträglich aufgetrennt werden, z.B. durch fraktionierte Kristallisation, ebenso Racemate.

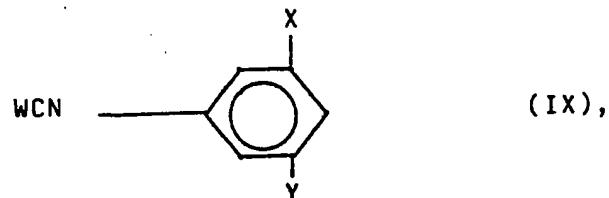
Verwendet man zur Herstellung der Ausgangsstoffe (VIII, X) unsymmetrisch substituierte Ketone, können je nach den Synthesebedingungen unterschiedliche geometrische Isomere gebildet werden. Entsprechend werden daraus schließlich die isomeren Cycloalkan-spirohydantoine I gebildet (vgl. z.B. L. Hoyer, Chem. Ber. 83, S. 491 (1950)).

Die Ausgangsstoffe III bis VII sind bekannt oder können nach üblichen Verfahren analog bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel III setzt man beispielsweise eine 1-Aminocycloalkancarbonsäure der Formel



worin A die obige Bedeutung hat, mit einem Isocyanat bzw. Isothiocyanat der Formel



worin W, X und Y die obige Bedeutung haben, in wäßriger oder alkoholischer Lösung bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise 0 - 10°C, in Gegenwart einer basischen Substanz (z.B. Natronlauge, Kalilauge, Kaliumcarbonat, Natriummethylat) um und fällt mit einer geeigneten Säure (z.B. Salzsäure, Schefelsäure, Essigsäure) die Verbindung der Formel III aus.

Die Ausgangsstoffe der Formel IV können durch Umsetzung von Estern der Formel



worin A und Z die obige Bedeutung haben, mit einem Isocyanat bzw. Isothiocyanat der Formel IX erhalten werden. Man bringt die Reaktionspartner IX und X in einem inerten Lösungsmittel /z.B. Ether, Methylenchlorid, Toluol, Essigester) bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise 10 - 20°C, zur Reaktion.

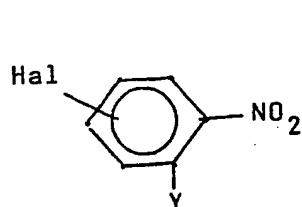
Der Rest Z bedeutet im allgemeinen einen niederen bis mittleren Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest. Seine Art ist im allgemeinen unkritisch, d.h. sofern er nicht wegen ungünstiger Struktur oder wegen reaktionsfähiger Substituenten zu Nebenreaktionen oder einer Hemmung der Reaktion führt.

Die Ausgangsstoffe für das Verfahren c) können z.B. wie folgt erhalten werden:

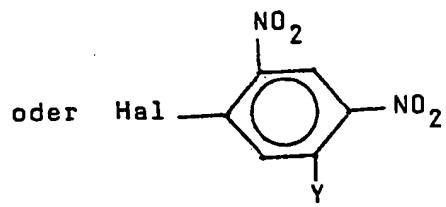
Man setzt ein Spirohydantoin der Formel



worin A und W die obige Bedeutung haben, mit einem Halogennitrobenzol der Formel

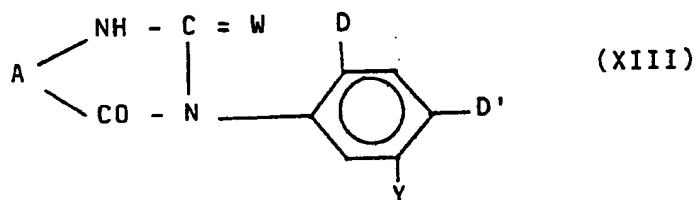


(XIIa)



(XIIb)

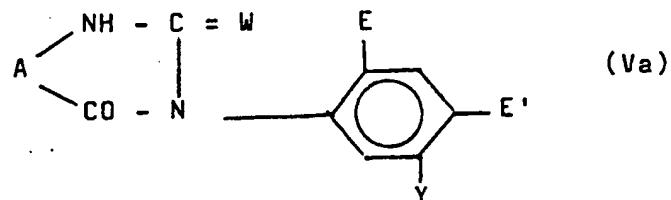
(Hal: Fluor oder Chlor in 2- oder 4-Stellung,
Y in der obigen Bedeutung) in Gegenwart einer Base
(z.B. K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH, NaOH, etc.)
in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Dimethylsulfoxid,
Acetonitril, Aceton), gegebenenfalls unter Zusatz
eines Phasentransferkatalysators (Kronenether, Tetra-
alkylammoniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze) bei
Temperaturen zwischen 0°C und 150°C zu Verbindungen
der Formel



(XIII)

(A, W, Y in der obigen Bedeutung; D, D' H oder NO_2 ,
jedoch mindestens eins von beiden NO_2) um.

Die Verbindungen XIII werden zu den entsprechenden Amino-verbindungen der Formel



(A, W, Y in der obigen Bedeutung; E, E' H oder NH₂, jedoch mindestens eines von beiden NH₂) reduziert.

Diese Aminoverbindungen selbst oder ihr Halogenierungsprodukt (nach Halogenierung mit z.B. Cl₂, SO₂Cl₂, Br₂), Verbindungen der Formel V mit X gleich Chlor oder Brom werden dann gemäß Verfahren c) entaminiert.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine starke Wirkung gegen zahlreiche, insbesondere monokotyle Unkräuter aus. Die Anwendung erfolgt bevorzugt vor dem Auflaufen. Die gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ermöglicht den Einsatz in zahlreichen Kulturen, z.B. in Soja, Mais, Reis, Baumwolle, Gerste, Rüben, Kartoffeln, Tomaten, Zwiebeln.

Die Aufwandmengen können je nach Substanz, Unkraut und äußerer Bedingungen zwischen 0,1 und 10 kg/ha, insbesondere zwischen 0,3 und 3kg/ha schwanken.

Häufig erweist es sich als vorteilhaft, Kombinationen von Verbindungen der Formel I und bekannten Herbiziden anzuwenden. Zu nennen sind hier Kombinationen mit Harnstoff-Derivaten (z.B. Chlortoluron), Triazin-Derivaten (z.B. Atrazin, Simazin), Dinitroanilin-Derivaten (z.B. Trifluralin), Chloracetanilid-Derivaten (z.B. Alachlor), Thiocarbamaten (z.B. Benthiocarb), Diphenylether (z.B. Acifluorfen).

Die Wirkstoffe der Formel I können für die Anwendung in gebräuchlicher Weise zu üblichen Formulierungen verarbeitet werden, z.B. zu Granulaten, Stäubemitteln, Suspensionspulvern bzw. -konzentraten, wasserdispergierbaren Granulaten.

Diese Formulierungen werden hergestellt durch Vermischen bzw. Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, z.B. Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz oberflächenaktiver Mittel (Emulgatoren, Dispergiermitteln) und/oder stabilisierender und/oder schaumverhindernder Mittel sowie gegebenenfalls weiterer Zusätze.

Als Lösungsmittel wird Wasser bevorzugt; als feste Trägerstoffe eignen sich beispielsweise Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid, Silikate). Für Granulate geeignete Träger sind einerseits gebrochene und fraktionierte Gesteine (z.B. Calcit, Marmor, Bims), andererseits Granulate aus organischem Material (z.B. aus Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben).

Als Emulgatoren eignen sich nichtionogene und anionische Verbindungen, etwa Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate und Eiweißhydrolysate.

Als Dispergiermittel kommen z.B. Sulfitablaugen aus der Holzverarbeitung oder Methylzellulose in Betracht, als schaumverhindernde Mittel verzweigte höhere Alkohole.

Aus den konzentrierten Zubereitungen, die im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent Wirkstoff enthalten, werden gegebenenfalls durch Verdünnen mit Wasser Spritz- oder Gießbrühen gewünschter Konzentration hergestellt.

Die Anwendung erfolgt je nach der Zubereitung durch Gießen, Spritzen, Streuen oder Stäuben.

Formulierungsbeispiele

a) Suspensionspulver

25 Gew.-% einer Verbindung der Formel I
55 Gew.-% Kaolin
10 Gew.-% kolloidale Kieselsäure
9 Gew.-% Ligninsulfonat
1 Gew.-% Natriumtetrapropylbenzolsulfonat

b) Suspensionspulver

80 Gew.-% einer Verbindung der Formel I
8 Gew.-% Calciumligninsulfonat
5 Gew.-% kolloidale Kieselsäure
5 Gew.-% Natriumsulfat
2 Gew.-% Natriumdiisobutynaphthalinsulfonat

Beispiel 1Cyclohexan-5'-spiro-3'-(3,5-dichlorphenyl)-hydantoin

171 g (1 mol) 1-Amino-cyclohexan-carbonsäure-ethyl-ester, hergestellt durch Veresterung (mit HCl/EtOH) von 1-Amino-cyclohexan-carbonsäure, werden in 500 ml Ether gelöst. Man läßt unter Eiskühlung eine Lösung von 188,5 g (1 mol) 3,5-Dichlorphenylisocyanat in 500 ml Ether innerhalb von 15 Minuten einfließen. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und danach abgesaugt.

Der Nutschenrückstand wird nun in 500 ml Ethanol suspendiert und nach Zugabe von 10,1 g (0,1 mol) Triethylamin 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach gießt man auf 2 Ltr. Eiswasser und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Man wäscht gründlich mit Wasser und trocknet im Umlaufschrank.

Man erhält ca. 280 g (89 % d.Th.) der Titelverbindung.
Fp. 210° - 211°C (aus Ethanol).

Beispiel 2cis-2-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(3,5-dichlorphenyl)-2'-thio-hydantoin

Man löst 11,5 g (0,5 mol) Natrium in 500 ml Ethanol und trägt in die Lösung 79 g (0,5 mol) cis-1-Amino-2-methylcyclohexancarbonsäure ein. Zu der erhaltenen Suspension gibt man nun innerhalb von 30 Minuten fein gepulvertes 3,5-Dichlorphenylisothiocyanat. Die nun klare Lösung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man gießt nun auf 2 Ltr. Eiswasser, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht gründlich mit Wasser.

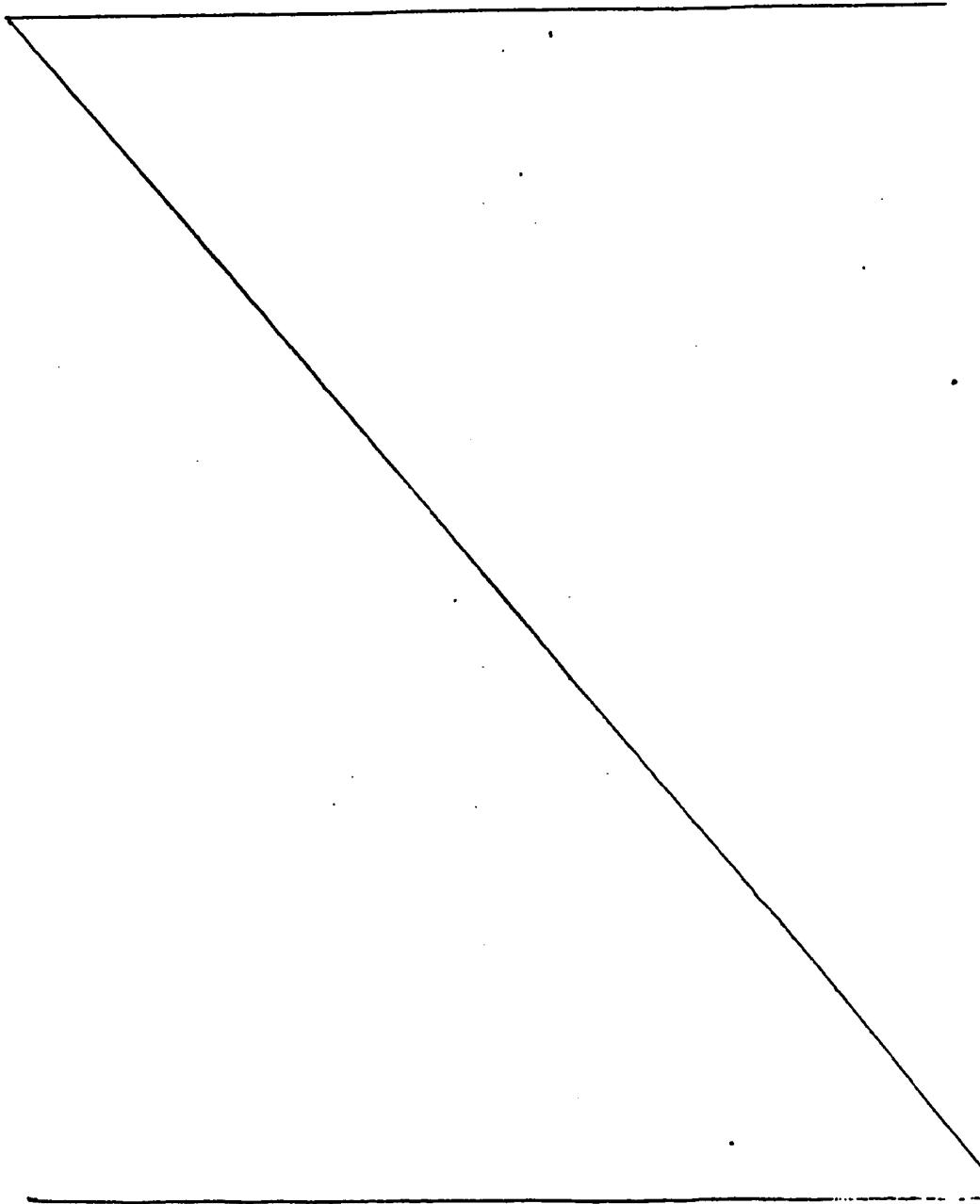
0091596 ..

13

Nach dem Trocknen verbleiben 140 g (82 % d.Th.) der
Titelverbindung.

Fp. 237 - 239°C (aus Ethanol)

Die stereochemische Zuordnung (cis bzw. trans) erfolgte
entsprechend den Regeln nach Cahn-Ingold-Prelog).



Ausgangsstoffe der Formel III und IV:

Nr.	A	W	X	Y	Z	Fp. [°C]
1		0	Cl	Cl	C ₂ H ₅	178-179
2		0	Cl	Cl	H	195-197
3		0	CH ₃	CH ₃	H	186-188
4		0	Cl	Cl	H	163-164
5		0	H	CF ₃	C ₂ H ₅	131-132
6		0	H	CH ₃	C ₂ H ₅	135-136
7		0	Cl	Cl	H	175-177
8		0	Cl	Cl	C ₂ H ₅	188-189
9		0	CH ₃	CH ₃	H	188-190
10		0	Cl	Cl	H	238-240
11		0	Cl	Cl	C ₂ H ₅	186-187
12		0	Cl	Cl	H	172-174

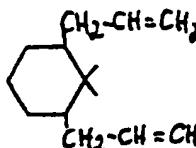
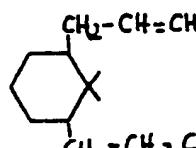
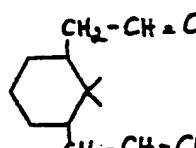
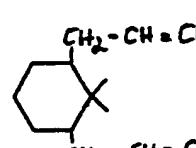
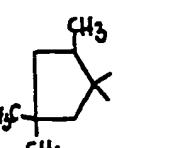
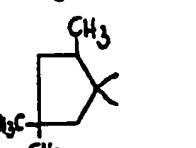
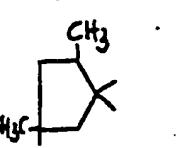
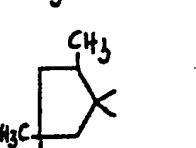
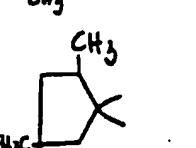
Entsprechend den Beispielen werden die Verbindungen der Formel I der nachstehenden Tabelle erhalten:

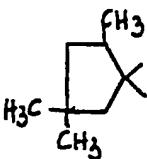
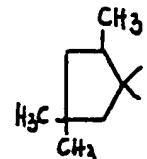
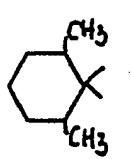
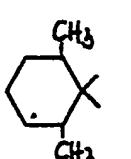
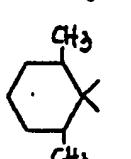
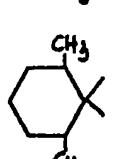
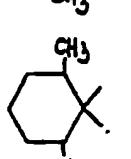
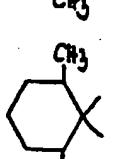
Tabelle I

Nr.	A	W	X	Y	Fp. [°C]
1		0	CH ₃	CH ₃	224-226
2		S	Cl	Cl	225-227
3		0	H	CH ₃	198-199
4		0	H	CF ₃	222-223
5		0	Cl	Cl	134-135
6		(2-cis)	0	Cl	205-206
7		(2-cis)	0	CH ₃	202-203
8		0	Cl	Cl	258-263
9		(4-cis)	0	Cl	253-255
10		2-d- (cis, trans- Gemisch)	0	Cl	207-208
11		(cis/trans)	0	Cl	Cl
12		(cis/trans).	0	CH ₃	Cl

Nr.	A		w	X	Y	$\text{mp. } [^{\circ}\text{C}]$
13		(cis)	0	Br	Cl	
14		(cis)	0	CF_3	CF_3	
15		(cis)	0	OCH_3	OCH_3	
16		(trans)	s	Cl	Cl	
17		(cis)	s	CH_3	CH_3	
18		(cis/trans)	0	Cl	Cl	
19		(cis)	s	Br	Br	
20		(trans)	0	CH_3	OCH_3	
21		(trans)	s	OCH_3	OCH_3	
22		(cis)	s	CF_3	CF_3	

Nr.	A		w	x	y	Fp. [°C]
23		(cis)	0	Cl	Cl	
24		(trans)	0	CF3	CF3	
25		(cis/trans)	0	CH3	CH3	
26		(cis/trans)	0	OCH3	OCH3	
27		(cis)	S	CH3	OCH3	
28		(cis)	S	Cl	Cl	
29		(cis)	0	Cl	Cl	
30		(cis)	0	CH3	Cl	
31		(trans)	0	CF3	Cl	
32		(trans)	S	OCH3	OCH3	
33		(cis)	S	CF3	CF3	

Nr.	A	V	X	Y	φ , [°C]
34	 (2-trans)	O	Cl	Cl	
35	 (2-trans)	O	Br	Br	
36	 (2-cis)	S	CF3	CF3	
37	 (2-cis)	S	Cl	Cl	
38	 (trans)	O	Cl	Cl	
39	 (cis)	O	Cl	Cl	
40	 (cis)	S	Cl	Br	
41	 (cis)	S	CH3	CH3	
42	 (trans)	O	CH3	Cl	

Nr.	A		W	X	Y	Fp. [°C]
43		(cis)	0	OCH ₃	OCH ₃	
44		(trans)	0	CF ₃	CF ₃	
45		(trans)	0	Br	Br	
46		(cis)	0	CH ₃	CH ₃	
47		(cis)	0	CF ₃	CF ₃	
48		(trans)	0	OCH ₃	OCH ₃	
49		(cis)	S	Cl	Cl	
50		(trans)	S	Cl	Br	

Beispiel 3cis-4-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(3,5-dibromphenyl)hydantoina) cis-4-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2-nitrophenyl)-
hydantoin

18,2 g (0,1 mol) cis-4-Methylcyclohexan-5'-spiro-hydantoin, 18 g (0,1 mol) 2-Nitro-chlorbenzol und 41,4 g (0,3 mol) Kaliumcarbonat werden in 100 ml Dimethylformamid gelöst bzw. suspendiert und 5 Stunden bei ca. 120°C gerührt.

Man gießt die Mischung anschließend auf Eis, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht gründlich mit Wasser und kristallisiert aus Acetonitril.

Ausbeute: 15,5 g (51 % d.Th.)

Fp.: 227°C - 229°C.

b) cis-4-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2-aminophenyl)-
hydantoin

15,2 g (0,05 mol) cis-4-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2-nitrophenyl)-hydantoin werden in 200 ml Methylalkohol und 5 ml konz. Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 4 g Katalysator (Pd/C 10 %ig) bei max. 40°C und einem Druck von 5 bar hydriert. Nach beendeter H₂-Aufnahme wird der Katalysator abgesaugt und die Mutterlauge eingeengt. Man nimmt den Rückstand in Wasser auf und neutralisiert mit Bicarbonat. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Isopropanol kristallisiert.

Ausbeute: 11,5 g (84 % d.Th.)

Fp. 255°C - 256°C.

c) cis-4-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2-amino-3,5-di-bromphenyl)-hydantoin

27,33 g (0,1 mol) cis-4-Methyl-cyclohexan-5'-spiro-3'-(2-amino-phenyl)-hydantoin werden in 200 ml Eisessig gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 32 g (0,2 mol) Brom in 50 ml Eisessig innerhalb von 30 Minuten ein. Man röhrt ca. 30 Minuten nach, verdünnt dann mit 1 Ltr. Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Acetonitril.

Ausbeute: 35,4 g (82 % d.Th.)

Fp. 264 - 266°C

d) cis-4-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(3,5-dibromphenyl)-hydantoin

21,6 g (0,05 mol) cis-4-Methyl-5'-spiro-3'-(2-amino-3,5-dibromphenyl)-hydantoin werden in 300 ml Ethanol und 10 ml konz. Schwefelsäure gelöst, und die Mischung wird zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man innerhalb von ca. 20 Minuten portionsweise 3,8 g (0,055 mol) Natriumnitrit und röhrt dann eine weitere Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit 1 Ltr. Eiswasser verdünnt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril kristallisiert.

Ausbeute: 12,3 g (59 % d.Th.)

Fp. 247-249°C.

Beispiel 4

cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-3'-(3,5-dibromphenyl)-hydantoin

a) cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2,4-dinitrophenyl)-hydantoin

39 g (0,2 mol) cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-hydantoin, 40,4 g (0,2 mol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 83 g (0,6 mol) Kaliumcarbonat und 1 g Tetrabutylammonium-hydrogensulfat werden in 200 ml Dimethylsulfoxid bei 10°C 6 Stunden gerührt. Danach verdünnt man mit 500 ml Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und kaltem Methanol und trocknet.

Ausbeute: 62,4 g (86 % d.Th.)

Fp. 231 - 232°C

b) cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2,4-diaminophenyl)-hydantoin

36,2 g (0,1 mol) cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2,4-dinitrophenyl)-hydantoin werden in 500 ml Methanol und 20 ml konz. Salzsäure gelöst. Dazu gibt man 10 g Katalysator (Pd/C 10 %ig) und hydriert unter 5 bar bei einer Temperatur von max. 65°C. Danach wird vom Katalysator abgesaugt, eingeengt und in Wasser aufgenommen. Man neutralisiert mit Bicarbonat, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Isopropanol.

Ausbeute: 25,4 g (84 % d.Th.)

Fp. 183 - 185°C.

c) cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2,4-diamino-3,5-dibromphenyl)-hydantoin

15 g (0,05 mol) cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2,4-diaminophenyl)-hydantoin werden in 100 ml Eisessig gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 5,06 g (0,1 mol) Brom in 20 ml Eisessig innerhalb von 10 Minuten ein. Man röhrt ca. 20 Minuten nach, versetzt dann mit 300 ml Eiswasser, saugt den Feststoff ab, wäscht mit Wasser gründlich nach und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 18 g (78,3 % d.Th.)

Fp. 263 - 265°C.

d) cis-2-Ethylcyclohexan-5'-spiro-3'-(3,5-dibromphenyl)-hydantoin

Man erwärmt eine Lösung von 3,5 g (0,03 mol) Isoamylnitrit in 50 ml Dimethylformamid auf 55°C und tropft dazu bei dieser Temperatur eine Lösung von 6,9 g (0,015 mol) cis-2-Ethyl-cyclohexan-5'-spiro-3'-(2,4-diamino-3,5-dibrom-phenyl)-hydantoin in 20 ml Dimethylformamid innerhalb einer Stunde ein. Man erhöht anschließend die Temperatur bis zum Ende der N₂-Entwicklung auf 70 - 80°C. Dann wird im Vakuum eingeengt und der dunkle Rückstand säulen-chromatographisch (Kieselgel/Essigester) gereinigt.

Ausbeute: 3,9 g (59 % d.Th.)

Fp. 213 - 215°C.

Entsprechend erhält man die Verbindungen der Tabelle II.

Tabelle II

Nr.	A		W	X	Y	Fp °C
1		(cis)	O	Br	CH ₃	193-195
2		(cis)	O	Cl	CH ₃	202-203
3		(cis)	O	Cl	Cl	193-195
4			O	Cl	Cl	212-213
5		(cis)	O	CH ₃	CH ₃	162-163
6			O	CH ₃	CH ₃	208-211
7		(trans)	O	Cl	Cl	188-189
8		(cis)	O	OCH ₃	OCH ₃	177-179
9		(cis)	O	CF ₃	CF ₃	179-181

Beispiel 5cis-2-Methylcyclohexan-5'-spiro-3'-(2,6-dichlorpyridyl-4)-hydantoin

192 g (1 mol) cis-2-Methylcyclohexan-5'-spiro-hydantoin, 194 g (1 mol) 2,6-Dichlor-4-nitro-pyridin, 207 g (1,5 mol) Kaliumcarbonat und 3,4 g (0,01 mol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat werden in 1000 ml Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur gelöst bzw. suspendiert. Danach wird das Gemisch weitere ca. 16 Stunden bei 15°C - 20°C gerührt.

Man lässt nun ca. 5000 ml Eiswasser zulaufen, saugt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht gründlich mit Wasser nach und kristallisiert aus Acetonitril um.

Ausbeute: 250 g (79 % d.Th.)

Fp. 227 - 229°C.

Entsprechend werden die Verbindungen der Tabelle III erhalten.

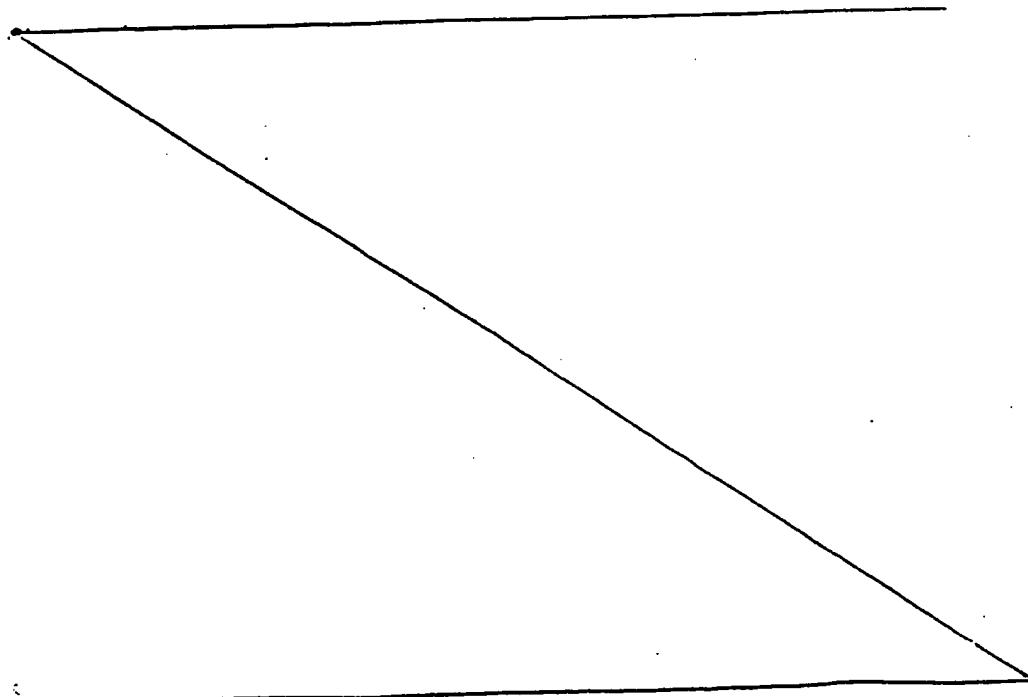
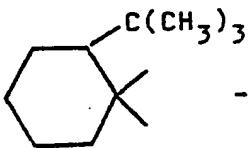
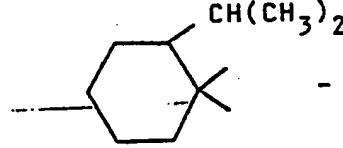
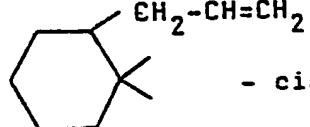
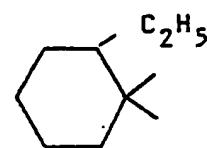
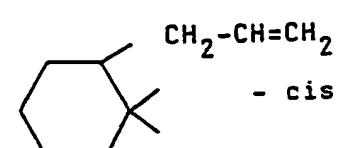
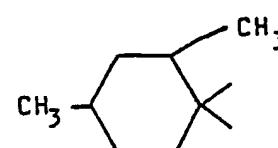


Tabelle III

Nr.	A	X	Y	Fp °C
1		- cis -	Cl	Cl 216-218
2		- cis -	Cl	Cl 190-191
3		- cis -	Cl	Cl 138-140
4		- cis -	Cl	Cl 191-193
5		- cis -	Cl	Cl 125-127
6			Cl	Cl 238-242
	Isomerengemisch			

Beispiel 65-Methyl-5-cyclopropyl-3-[4 -(2 ,6 -dichlorpyridyl)]-hydantoin

Eine Suspension, bestehend aus 3,1 g 5-Methyl-5-cyclopropyl-hydantoin, 3,86 g 2,6-Dichlor-4-nitropyridin und 5,6 g Kaliumcarbonat in 10 ml Dimethylformamid, wird 18 Stunden bei 20°C gerührt und anschließend auf 100 ml Wasser gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und in Methylenchlorid aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels erhält man 3,2 g 5-Methyl-5-cyclopropyl-3-[4 -(2 ,6 -dichlorpyridyl)]-hydantoin, Fp. 160°C (Umfällung aus Toluol/Petrolether). Ausbeute 64% d.Th.

Beispiel 75-Methyl-5-cyclopropyl-3-(3 ,5 -dimethylphenyl)-hydantoin

Zu einer Lösung von 0,8 g 1-(3,5-Dimethylphenyl)-3-[2-(2-cyclopropyl)-propansäuremethylester]-harnstoff in 30 ml Methanol gibt man 0,3 g Triethylamin und erhitzt 12 Stunden zum Rückfluß. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Petrolether verrieben und der erhaltene kristalline Niederschlag abgesaugt.

Fp. 121°C, Ausbeute 0,6 g (85 % d.Th.).

Beispiel 85-n-Propyl-5-(1-methylethyl)-3-(3 ,5 -dichlorphenyl)-2-thio-hydantoin

Zu einer Lösung von 1,7 g 2-Amino-2-(1-methylethyl)-pentansäuremethylester in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran tropft man bei 20 ° C eine Lösung von 2,0 g 3,5-Dichlorphnylisothiocyanat in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran zu, röhrt noch 4 Stunden bei 20°C

weiter und zieht anschließend das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird aus Diisopropylether umkristallisiert.

Fp. 160°C, Ausbeute 1,6 g (46 % d.Th.).

Analog den Beispielen erhält man die Verbindungen der Tabelle IV.

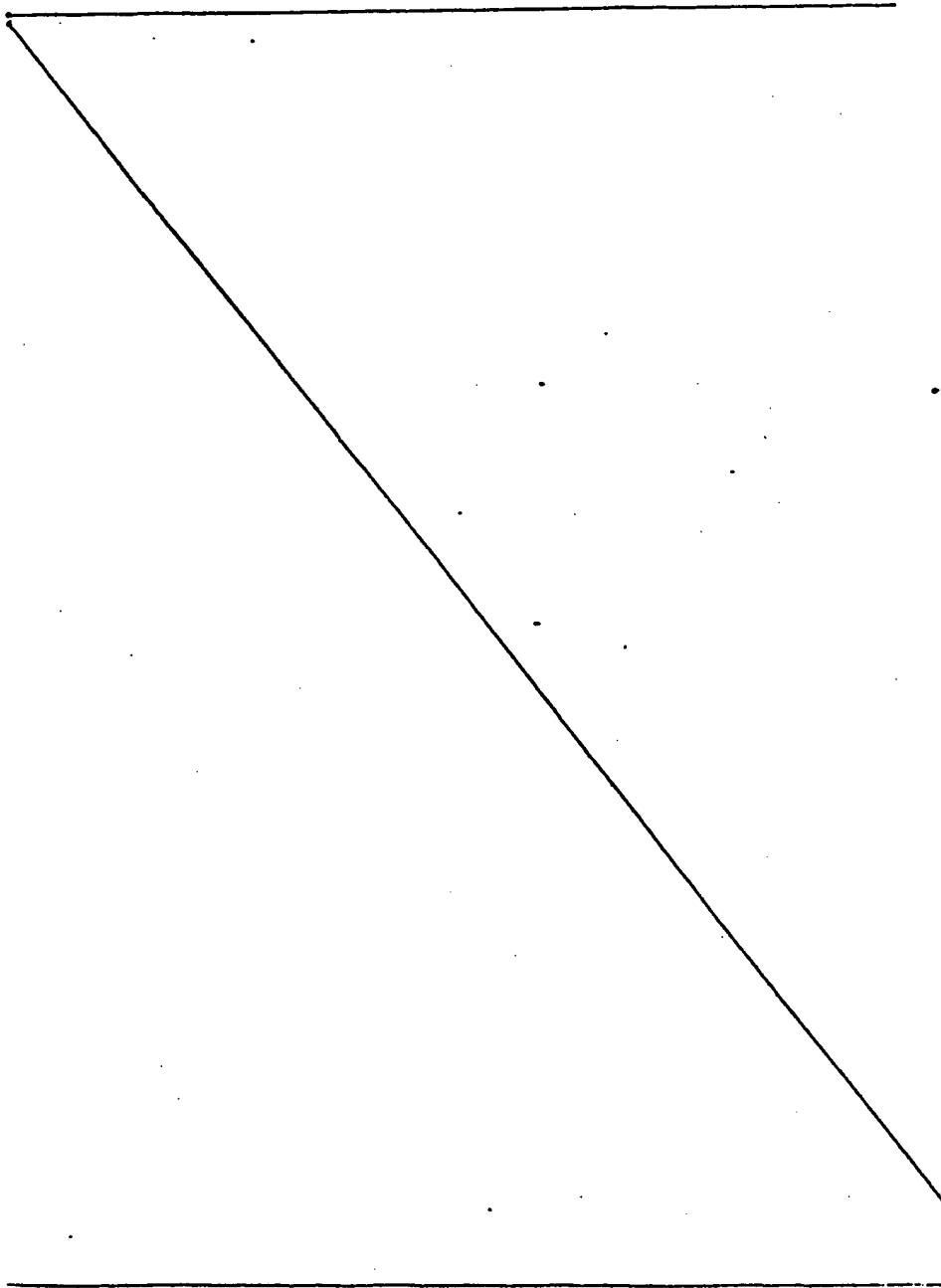
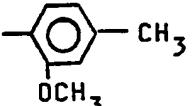
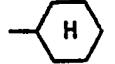


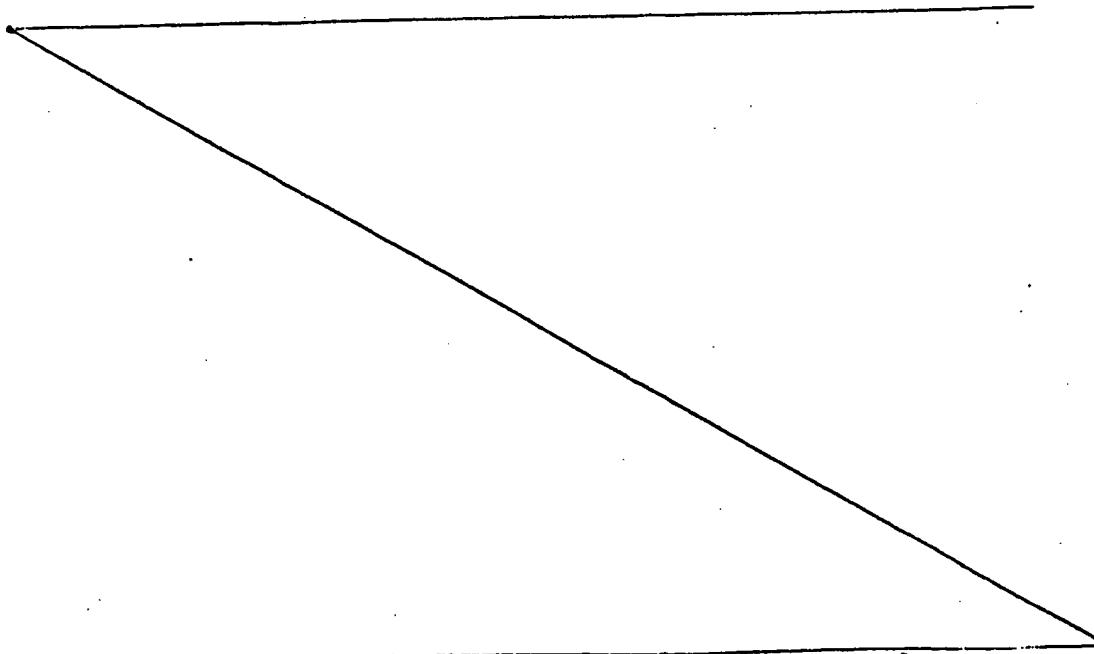
Tabelle IVEndprodukte der Formel I (A gleich $\text{R}_4 \text{C}=\text{R}_5$)

Nr.	Q	W	X	Y	R_4	R_5	Fp [°C]
1	N	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	129
2	N	O	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	157-159
3	N	O	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	167-170
4	N	O	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	91-93
5	N	O	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	76-81
6	N	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	97-103
7	N	O	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	190-194
8	N	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	167-170
9	N	O	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
10	N	O	Cl	Cl	CH ₃		161-163
11	N	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
12	N	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	133-138
13	N	O	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	105-112
14	N	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	
15	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	159-161
16	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	124
17	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	168
18	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	134-136
19	CH	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	150
20	CH	O	Cl	Cl	CH ₃		145
21	CH	S	Cl	Cl	CH ₃		121
22	CH	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃		175
23	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	230

Nr.	Q	W	X	Y	R ₄	R ₅	Fp [°C]
24	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	153
25	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	207
26	CH	O	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	140-145
27	CH	O	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	110
28	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	80
<hr/>							
29	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	100
30	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	122
31	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	90
32	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	157
33	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	168
<hr/>							
34	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	158
35	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	168
36	CH	O	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	136
37	CH	O	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
38	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	190
<hr/>							
39	CH	S	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
40	CH	O	Cl	Cl	CH ₃		205
41	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃		
42	CH	S	Cl	Cl	CH ₃		
43	CH	O	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	210
<hr/>							
44	CH	O	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
45	CH	S	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	amorph
46	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	

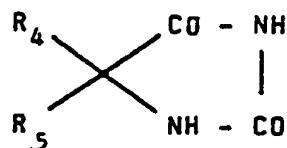
Nr.	Q	W	X	Y	R ₄	R ₅	Fp/°C
47	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
48	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
49	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
50	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
51	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	144
52	CH	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
53	CH	O	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
54	CH	S	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
55	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	130
56	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉	
57	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	142
58	CH	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	
59	CH	O	CF ₃	CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	124
60	CH	O	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	129-130
61	CH	O	Br	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇	140
62	CH	O	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	120
63	CH	O	Br	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	135
64	CH	S	OCH ₃	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
65	CH	O	Cl	Br	C ₂ H ₅	—	
66	N	S	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	
67	N	O	OCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
68	CH	O	CF ₃	Cl	CH ₃	—	
69	CH	S	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
70	N	S	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
71	CH	S	Cl	Cl	—	C ₆ H ₅	146

Nr.	Q	W	X	Y	R ₄	R ₅	Fp [°C]
72	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	164
73	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	134
74	CH	O	Cl	Cl	CH ₃		185
75	CH	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	140
76	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	142
<hr/>							
77	N	O	Cl	Cl	C ₆ H ₅		137-140
78	N	O	Cl	Cl			228-233
79	N	O	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃	156-158
80	N	O	Cl	Cl	CH ₃		148-155
81	N	O	Cl	Cl			195-199
82	N	O	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -O-C ₆ H ₅	128-135



Ausgangs- bzw. Zwischenprodukte zu Tabelle IVTabelle V

Hydantoine der Formel



Nr.	R ₄	R ₅	Fp [°C]
1	i-C ₃ H ₇	CH ₃	176 - 177
2	t-C ₄ H ₉	CH ₃	220
3	—	CH ₃	149 - 150
4	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃	117
5	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	188
6	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	210 - 212
7	n-C ₄ H ₉	CH ₃	105 - 106
8	C ₆ H ₅	CH ₃	200
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	300
10	C ₃ H ₇	CH ₃	124-126
11	i-C ₄ H ₉	CH ₃	147
12	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
13	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	
14	s-C ₄ H ₉	CH ₃	179-189
15	—	CH ₃	158

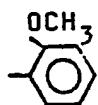
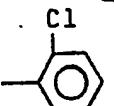
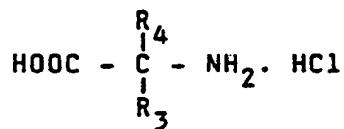
Nr.	R ₄	R ₅	Fp [°C]
16	—	—	199-200
17	CH ₂ -O-CH ₃	CH ₃	170-173
18	—	-C ₆ H ₅	214
19	CH ₃	 C1	226-228
20	C ₆ H ₅		> 250

Tabelle VI

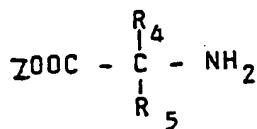
Aminocarbonsäure -hydrochloride der Formel



Nr.	R ₄	R ₅	Fp. [°C]
1	t-C ₄ H ₉	CH ₃	250
2	i-C ₃ H ₇	CH ₃	250
3	—	CH ₃	ca. 255
4	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃	250
5	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	i-C ₃ H ₇	ca. 230
6	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
7	n-C ₄ H ₉	CH ₃	230
8	C ₆ H ₅	CH ₃	> 250
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	> 250
10	— C ₆ H ₅	CH ₃	amorph
11	C ₃ H ₇	CH ₃	215
12	i-C ₄ H ₉	CH ₃	
13	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
14	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	
15	s-C ₄ H ₉	CH ₃	
16	—	C ₆ H ₅	240
17	CH ₃	— C ₆ H ₅ OCH ₃	> 220
18	—	—	> 250

Tabelle VII

Aminocarbonsäurederivate

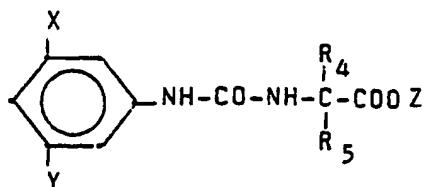


Nr.	R ₄	R ₅	Z	Physikalische Daten Fp. [°C]
1	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	Kp. 69-70°C/ 21 mbar
2	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
3		CH ₃	CH ₃	
4	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃	CH ₃	
5	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	
6	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	
7	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	
8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	
9		CH ₃	CH ₃	
10	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	
11	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
12	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	
13	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅	
14	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
15	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
16	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	
17	s-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
18	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	
19	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₈ -OCH ₃	
20	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ -OC ₂ H ₅	

Die Verbindungen der vorstehenden Tabelle wurden durch
MNR- und IR-Spektrum charakterisiert.

Tabelle VIII

Verbindungen der Formel



Nr.	X	Y	R ₄	R ₅	Z	Fp [°C]
1	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	172
2	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	178
3	Cl	Cl	CH ₃	-	CH ₃	168
4	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	194
5	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	145
6	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	H	amorph
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	182
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	CH ₃	161
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	206
10	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	155-158
11	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	85-90
12	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	144
13	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	
14	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	138-140
15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	134
16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	H	
17	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	180
18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	185
19	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	200
20	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	
21	Cl	Cl	CH ₃	- C ₆ H ₅ CH ₃	C ₂ H ₅	223
22	CH ₃	CH ₃	CH ₃	- C ₆ H ₅ CH ₃	H	205

Nr.	X	Y	R ₄	R ₅	Z	Fp/ ^o C7
23	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	75-80
24	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	
25	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
26	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
27	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₃	
28	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₃	
29	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	185
30	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	
31	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃	174-176
32	CH ₃	CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃	
33	Cl	Cl	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	CH ₃	
34	CF ₃	CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	160
35	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	160
36	Br	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	190
37	CH ₃	Cl	CH ₃	—	C ₂ H ₄ -OCH ₃	
38	CH ₃	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	
39	Cl	OCH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₈ -OCH ₃	
40	Cl	CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	
41	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	165
42	Br	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	172
43	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	CH ₃	123
44	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	CH ₃	145-148
45	Cl	Cl	CH ₃	—	CH ₃	200-205
46	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	130
47	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	140

0091596

39

Nr.	X	Y	R ₄	R ₅	Z	Fp °C
48	C1	C1	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	140
49	C1	C1	CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	180
50	C1	C1	CH ₃	—	H	167
51	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	H	159
52	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	185
53	C1	C1	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	188
54	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	145-147

Wirkung und Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in Gewächshausversuchen geprüft. Bei der Bonitierung wurde ein zehnstufiger Bonitierungsschlüssel angewendet, wobei 1 100 % Wirkung, 10 keine Wirkung bedeutet. Die Pflanzen I bis III sind Unkräuter, IV bis VI Nutzpflanzen.

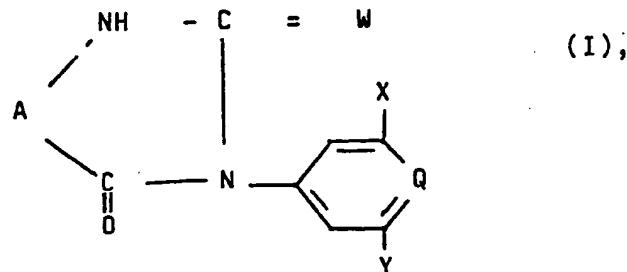
Wirkstoff nach	Aufwandmenge kg/ha	I	II	III	IV	V	VI
Beisp. 1	1	1	1	1	10	10	10
	0,5	2	1	1	10	10	10
Tab. I	1	1	1	1	-	10	10
Nr. 6	0,5	1	1	1	-	10	10

- I: Echinocloa crus-galli
- II: Cynodon dactylon
- III: Digitaria sanguinalis
- IV: Oryza sativa
- V: Gossypium hirsutum
- VI: Glyzine max.

Wie die Tabelle zeigt, verbinden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sehr gute Wirkung (weit überwiegend Bonitierungsnote 1) mit ausgezeichneter Verträglichkeit (in allen Fällen Bonitierungsnote 10).

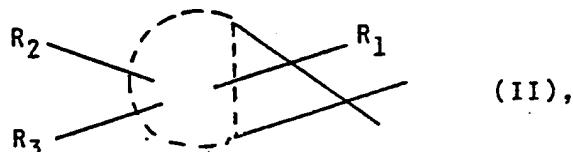
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



in der

A für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach verbrückten Cycloalkanrest der Formel



mit 5 bis 10 C-Atomen oder für den Rest = CR₄R₅,

Q für CH oder N,

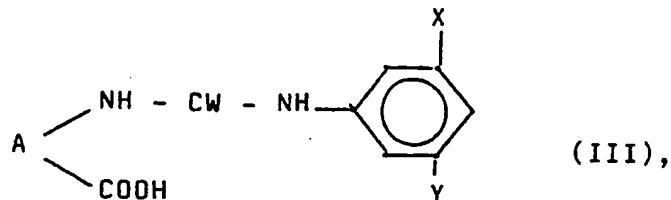
R₁, R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sein können,
für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl
oder für geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₄-Alkenyl,

R₄ und R₅, die gleich oder verschieden sein können,
für C₁-C₄-Alkyl, das auch durch C₁-C₄-O- oder
C₁-C₄-S- oder eine gegebenenfalls substituierte
Phenyl-O- oder Phenyl-S-Gruppe substituiert
sein kann, für C₂-C₄-Alkenyl, für C₃-C₆-Cycloalkyl,
das auch niederalkylsubstituiert sein kann, für
gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder
Benzyl,

W für Sauerstoff oder falls Q CH ist, auch Schwefel,
X und Y, die gleich oder verschieden sein können,
für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Trifluormethyl, X außerdem für Wasserstoff steht.

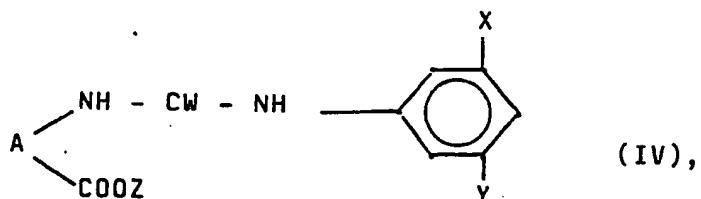
2. Verbindungen nach Anspruch 1, wobei X für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl, Y für Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl steht.
3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, neben üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen.
4. Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben einem Wirkstoff nach Anspruch 1 oder 2 einen weiteren herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Harnstoff-Derivate, Triazin-Derivate, Dinitroanilin-Derivate, Chloracetanilid-Derivate oder der Thiocarbamate enthält.
5. Verwendung von Verbindungen der Formel I bei der Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzen-Kulturen, insbesondere in Soja, Mais, Reis, Baumwolle, Gerste, Rüben, Kartoffeln, Hirse, Tomaten, Zwiebeln.
6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Carbonsäure der Formel



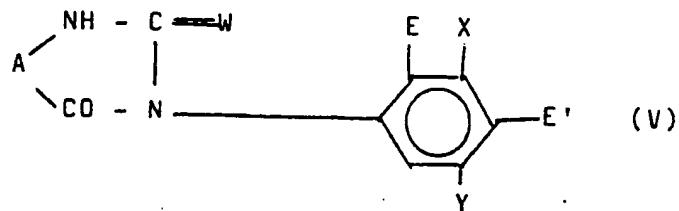
worin A, W, X und Y die obige Bedeutung haben, in Gegenwart einer starken Mineralsäure cyclisiert oder daß man

b) einen Ester der Formel



worin A, W, X und Y die obige Bedeutung haben und Z für einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest oder einen gegebenenfalls substituierten araphatischen Rest steht, in Gegenwart einer Base cyclisiert, oder daß man

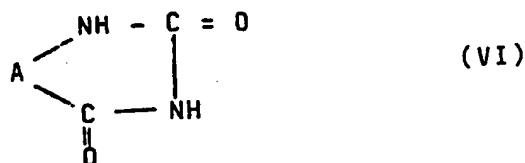
c) eine Aminoverbindung der Formel



worin A, W, X und Y die obige Bedeutung haben und E und E' für Wasserstoff oder NH₂ stehen, wobei mindestens einer dieser beiden Reste NH₂ ist, entaminiert

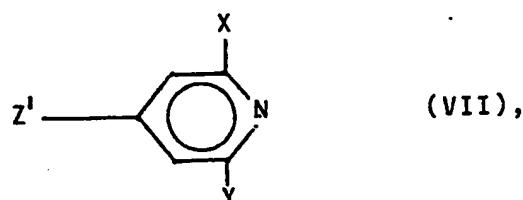
oder daß man

d) ein ; Hydantoin der Formel



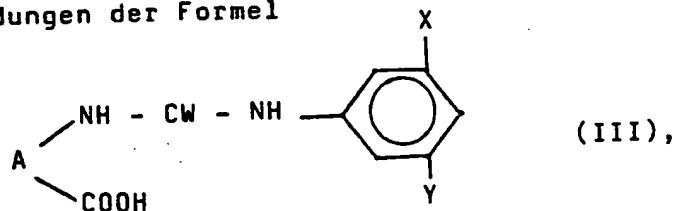
in der A die obige Bedeutung hat,

mit einem Pyridin der Formel



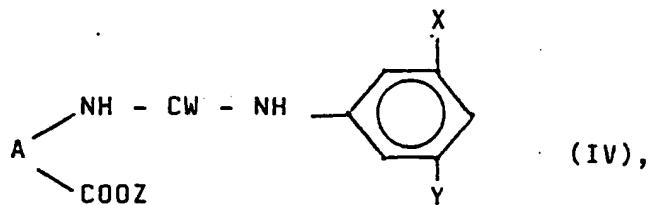
in der X und Y die obige Bedeutung haben und Z' die Nitrogruppe oder Halogen bedeutet, in Gegenwart einer basischen Verbindung zwischen etwa 0°C und etwa 80°C umsetzt,
und gegebenenfalls die erhaltenen Verbindungen in die cis- und trans-Form und/oder in die Enantiomeren auftrennt.

7. Verbindungen der Formel



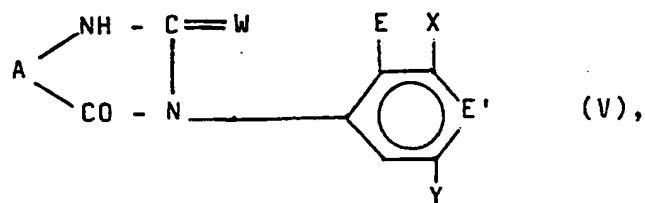
in der A, W, X und Y die obige Bedeutung haben, und ihre Salze.

8. Verbindungen der Formel



in der A, W, X, Y und Z die obige Bedeutung haben.

9. Verbindungen der Formel

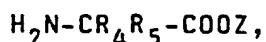


in der A, W, X, Y, E und E' die obige Bedeutung haben.

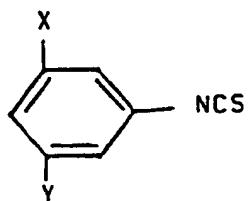
10. Abwandlung der Verfahren nach Anspruch 6 a) und b), dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von Thiohydantoinen der Formel I aus Aminocarbonsäuren der Formel



bzw. aus entsprechenden Estern der Formel



worin Z, R₄ und R₅ die obige Bedeutung haben, und Isothiocyanaten der Formel



worin X und Y die obige Bedeutung haben, die Verbindungen der Formel III bzw. IV in situ erzeugt und diese ohne Zwischenisolierung in die Endprodukte überführt.